

Beitrag
zur Kenntnis der Formazankomplexe

Verkürzte Fassung der
Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

vorgelegt

von

Friedrich Schroedter
aus Schopfheim (Baden)

1957

1960

Buchdruckerei Karl Schahl, Lörrach

Beitrag **zur Kenntnis der Formazankomplexe**

Verkürzte Fassung der
Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

vorgelegt

von

Friedrich Schroedter

aus Schopfheim (Baden)



1960

Buchdruckerei Karl Schahl, Lörrach

Genehmigt von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf
Antrag der Herren Professor Dr. R. Wizinger und P. D. Dr. S. Fallab.

Basel, den 14. Mai 1957.

Prof. Dr. W. Becker
Dekan.

Herrn Friedrich Schroedter wurde von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 14. Mai 1957 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 14. Mai 1957 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel: Beitrag zur Kenntnis der Formazankomplexe kann eingesehen werden:

1. im Institut für Farbenchemie der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.



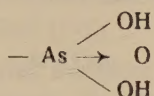
Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. R. Wizinger, auf dessen Veranlassung die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde und unter dessen liebenswürdiger Leitung sie stand, meinen herzlichen Dank auszusprechen für die vielen wertvollen Anregungen und seine tatkräftige Unterstützung.

INHALTS-VERZEICHNIS

	Seite
Über Arsonoformazyle	7
Über Triazolylformazane	14
Experimenteller Teil	20
Literatur	25

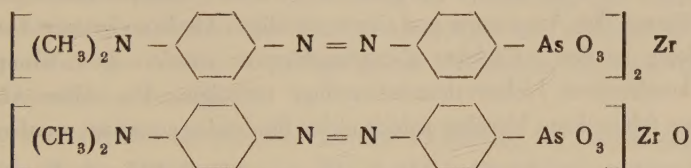
ÜBER ARSONOFORMAZYLE

Wie bereits mehrere Autoren (1) berichteten, vermag die Arsonsäuregruppe

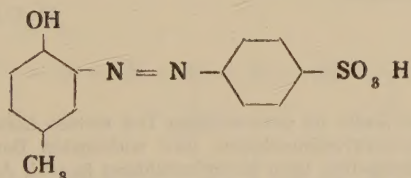


Schwermetalle zu binden, bzw. mit diesen Niederschläge zu erzeugen. Schon Arsonsäure selbst fällt Zirkon aus essigsaurer oder salpetersaurer Lösung, als weisses, amorphes, tertiäres Zirkonarsenat oder als sekundäres $\text{Zr}(\text{HAsO}_4)_2$.*

Rice, Fogg und James zeigten (2), dass ein organisches Arsensäurederivat, nämlich Phenylarsonsäure mit Zr weisse Niederschläge bildet. Durch geeignete Substituenten im Benzolkern können auch farbige Niederschläge erhalten werden, doch kommt man mit einfachen Substituenten wie $-\text{OH}$, $-\text{Cl}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$ usw. nicht über gelb hinaus. Die Einführung der farberzeugenden Azogruppe führt zu braunen Niederschlägen, jedoch ist dieser Farbumschlag lediglich sekundärer Natur, da nur Salzbildung an der Arsonogruppe erfolgt und nicht etwa eine konstitutionelle Änderung eintritt. Die Autoren formulieren die Verbindung folgendermassen:



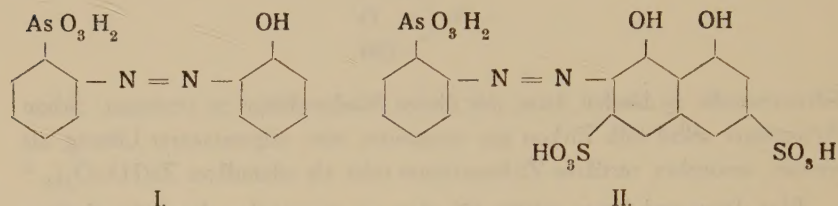
Die Niederschläge der Arsonsäure-Azofarbstoffe mit Zirkon haben eine ganz ähnliche Farbe wie die Azokörper selbst. V. I. Kusnetzow (3) veröffentlichte im Jahre 1941 eine Studie, wonach folgender Azokörper



* Auf die Konstitution dieser Verbindungen wird in der ungekürzten Fassung meiner Dissertation näher eingegangen.

Niederschläge in sehr grosser Verdünnung mit Zirkon- oder Hafniumlösungen erzeugte.

Über die Konstitution der entstehenden Niederschläge machte der Autor keine genaueren Angaben. Es kann sich hier einerseits um Adsorptionsverbindungen handeln, andererseits besteht die Möglichkeit der inneren Komplexsalzbildung an der o-Oxy-azo-gruppierung. Eine weitere ausserordentlich interessante Mitteilung desselben Forschers (4) über die Komplexbildung bei o-Oxy-azo-verbindungen erschien ebenfalls 1941:



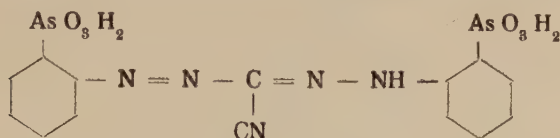
Verbindung I. besitzt in Wasser rote Lösungsfarbe und zeigt beim Ansäuern der Lösung keine Farbänderung. Jedoch bei Gegenwart von Cu, Be, Al, seltenen Erden, Ti, Zr, Hf, Th, Cr^{+3} , U, Fe, Mn, Co, Ni, Pd und einigen anderen Elementen tritt bei einem pH von etwa 7 intensive violette Färbung auf. Ähnliche Farbreaktionen gibt das Kupplungsprodukt der o-Arsanilsäure mit Chromotropsäure (Vbdg. II.).

Es liegt nahe, anzunehmen, dass diese Farbreaktionen nicht nur auf Salzbildung an der Arsonogruppe beruhen, sondern dass Komplexbildung unter Mitbeteiligung der Azogruppe und der o-ständigen Hydroxylgruppe eintritt. In Analogie zu den o-Carboxy-o'-oxy-azokörpern würden diese Komplexe zwei o-kondensierte Nebenvalenzsechseringe enthalten. Da nähere Untersuchungen fehlen kann hierüber jedoch nichts Bindendes ausgesagt werden.

Da Formazane mit komplexbildenden Gruppen in o-Stellung zur Formazankette sehr intensiv und vielfach charakteristisch gefärbte Metallkomplexe zu bilden vermögen, stellten wir uns die Aufgabe, Formazane mit o-ständiger Arsonogruppe zu synthetisieren und sie auf ihre Eignung als Reagenzien auf Zr und Th zu untersuchen.*

* Es folgt an dieser Stelle im unverkürzten Teil meiner Dissertation ein kurzer Überblick über die Formazylverbindungen, ihre wichtigsten Darstellungsarten und die verschiedenen Möglichkeiten ihrer Komplexbildung je nach Anzahl und Art ihrer o-ständigen Substituenten. (Erwähnt werden die Arbeiten von H. v. Pechmann (6), E. Bamberger (7) und die für das Komplexgebiet grundlegenden Arbeiten von R. Wizinger und Mitarbeitern (5, 8, 10, 11, 12, 15), sowie die Arbeiten von L. Hunter und C. B. Roberts (9).

Zu diesem Zweck stellte ich zunächst das folgende Formazyl her:

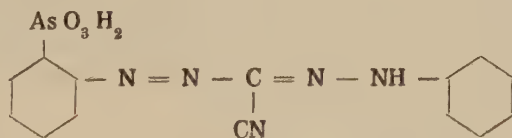


Die Darstellung erfolgte durch Kupplung von 2 Mol diazotierter o-Arsanilsäure an Cyanessigsäure. (Die o-Arsanilsäure erhielt ich nach einer Vorschrift von Jacobs, Heidelberger und Rolf [13]).

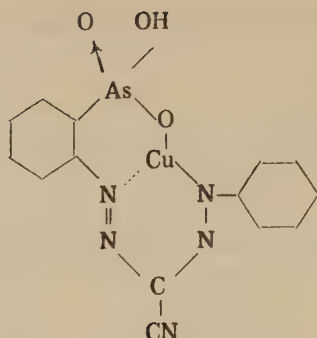
Zur Untersuchung der Fähigkeit Komplexe zu bilden, führte ich fürs erste einige orientierende Versuche durch. Das in Wasser unlösliche Formazan wurde mit Na-Acetat zur Lösung gebracht und in dieser Lösung mit Thoriumnitrat, Zirkonoxychlorid, Zirkonnitrat und Titansulfat versetzt. In sämtlichen Fällen entstanden orangefarbene Niederschläge. Der Farbton war stets der des Formazans. Beim Erhitzen trat keine Farbänderung ein. Demnach hat lediglich Salzbildung bzw. Komplexbildung an der Arsonsäuregruppe stattgefunden, überraschenderweise ohne Mitbeteiligung der Formazangruppe. Komplexbildung an der Formazankette ruft stets Farbvertiefung hervor. Als spezifisches Reagens für Th, Zr und Ti kommt also unser Formazan nicht in Frage. Eine nähere Untersuchung in dieser Richtung konnte deshalb unterbleiben.

Während mit den obenerwähnten Metallsalzen keine Farbänderung eintrat, konnte mit Cu, Co und Ni eine solche beobachtet werden. Es muss demnach Komplexbildung unter Mitwirkung der Formazangruppe stattfinden. Die Verhältnisse erscheinen aber ziemlich kompliziert und teilweise undurchsichtig. Über die einzelnen durchgeführten Reaktionen verweise ich auf meine unverkürzte Fassung.

Um festzustellen, ob vielleicht sterische Hinderung der Grund dafür ist, dass sich mit dem Diarsonsäure-cyanformazyl kein Zr-Komplex erhalten lässt, stellte ich nun durch Kupplung von diazotiertem Anilin mit dem Mono-Natriumsalz des 2-Arsonophenylazo-cyanessigesters das o-Arsonsäurecyanformazyl her.

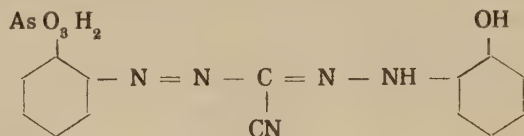


Während analog zum Diarsonoformazyl auch hier Zr- und Th-Salze keine Farbreaktion ergaben, zeigten sich mit Cu-, Co- und Ni-Salzen deutliche Farbumschläge. Der Cu-Komplex konnte analysenrein gefasst werden.



Sein λ_{max} liegt bei 499 $m\mu$ und 363 $m\mu$. Das freie Formazan zeigt einen andersartigen Kurvenverlauf mit einem λ_{max} bei 480 $m\mu$.

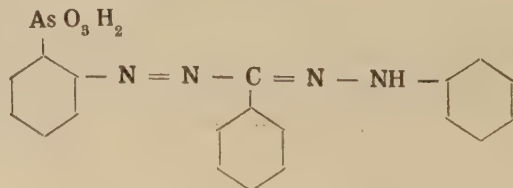
Als nächstes untersuchte ich nun das 2-Hydroxy-2'-arsonsäure-cyanformazyl dessen Herstellung durch Kupplung von diazotiertem o-Aminophenol mit dem oben erwähnten Mono-Natriumsalz des o-Arsonsäurephenylhydrazoncyanessigsäureethylesters erfolgte.



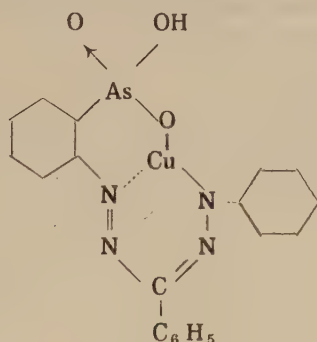
Wie v. Tobel (11) und V. Biro (8) zeigten, können sich o-ständige Hydroxylgruppen in Formazylen an der Komplexbildung beteiligen. Eine auftretende Farbreaktion mit Metallsalzen gibt bei diesem Formazyl zunächst noch keinen sicheren Aufschluss darüber, ob sich die Arsonsäuregruppe oder die Hydroxylgruppe allein, oder beide an der Komplexbildung beteiligen, doch kann man durch Vergleich mit den Komplexen aus dem o-Oxy- bzw. o-Arsonformazan schon mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit Rückschlüsse auf die Konstitution ziehen.

Es traten aber auch hier weder mit Zirkonoxychlorid noch mit Thoriumnitrat charakteristische Farbreaktionen auf. Die Farbreaktionen mit Cu-, Ni- und Co-Salzen lassen darauf schließen, dass nur Komplexe unter Mitbeteiligung der o-ständigen Hydroxylgruppe entstanden sind.

Als meso-Phenyl-analoges des oben untersuchten o-Arsonsäure-cyanformazyl synthetisierte ich nun das o-Arsonsäure-formazylbenzol nach der klassischen Methode durch Kuppeln eines Mols diazotierter o-Arsanilsäure mit einem Mol Benzaldehydphenylhydrazon:

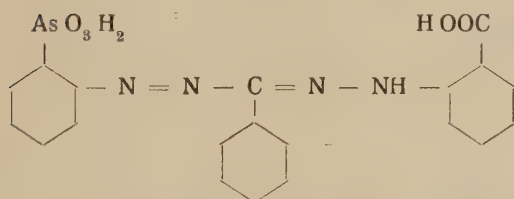
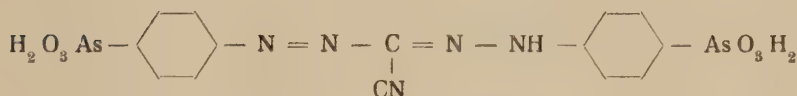
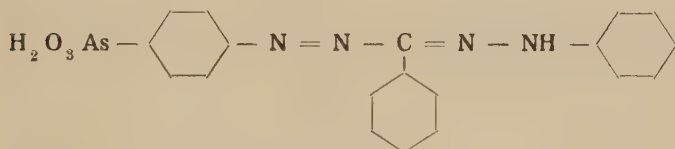


Während es hier gelang den Cu-Komplex ($\lambda_{\max}$ in Pyridin 556 m μ)

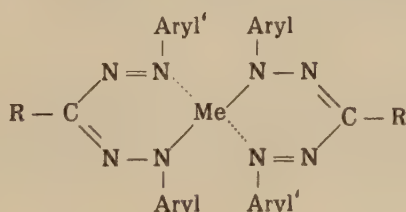


zu isolieren, zeigten wiederum weder Zr- noch Th-Salze eine charakteristische Farbreaktion.

Als nächstes synthetisierte ich nach dem üblichen Verfahren noch drei weitere Formazyly und prüfte ihre Eignung als Zr- bzw. Th-spezifisches Reagens.



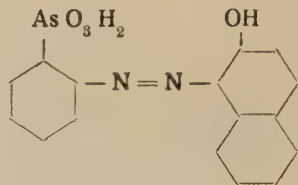
Theoretisch konnte mit den ersten zwei Formazylyen nur Komplexbildung an der Arsonsäuregruppe stattfinden, bzw. konnten sich bestenfalls sogenannte Hunterkomplexe (9) des Typus



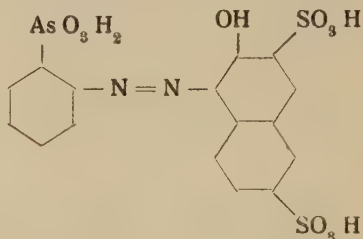
bilden. Die Farbreaktionen mit Cu-, Co- und Ni-Salzen deuten darauf hin, dass wahrscheinlich letztere Reaktion eingetreten ist. Beim dritten Formazyl hat sich mit Hexaminkobaltchlorid sehr wahrscheinlich ein tricyclischer Komplex unter Beteiligung der Arsonsäuregruppe gebildet, was aus der grünen Farbe zu schliessen ist. (Näheres siehe unverkürzte Fassung). Keines der drei Formazyle eignete sich als spezifisches Reagens auf Zr- oder Th-Salze.

Zur Abrundung des Gebietes wurden noch die Kupplungsprodukte der diazotierten o-Arsanilsäure mit β -Naphtol, R-Salz und Nevile-Winther-Säure untersucht.

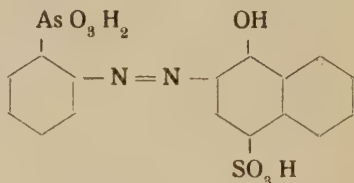
1-(o-Arsonophenylazo)-2-naphtol



1-(o-Arsonophenylazo)-2-naphtol-3,6-disulfosäure



2-(o-Arsonophenylazo)-1-naphtol-4-sulfosäure



Die Bildung des ersten Farbstoffes ist schon von L. Benda (14) beobachtet worden. Mit Thoriumnitrat erhält man hier einen roten Niederschlag und mit Zirkonoxychlorid eine schwache rotorangefarbene Trübung. Mit Salzsäure erfolgt Aufspaltung. Es scheint also hier sowohl mit Thorium als auch mit Zirkon Komplexbildung eingetreten zu sein, doch sind die Farberscheinungen zu wenig ausgeprägt, um eine analytische Anwendung zu ermöglichen.

Beim zweiten Körper entsteht mit Thoriumnitrat ein schön karminroter, mit Zirkonoxychlorid ein orangefarbener Niederschlag. Die Reaktion findet auch in salzsaurer Lösung statt, sodass wir die Beobachtungen von V. I. Kusnetzow bestätigen können.

Der dritte Farbstoff gibt mit Thoriumnitrat in neutraler Lösung einen schönen scharlachroten Niederschlag. In salzsaurer Lösung bleibt die Reaktion aus. Mit Zirkonoxychlorid konnte keine typische Farbreaktion beobachtet werden.

Wenn auch die eben erwähnten Azofarbstoffe auf Thorium und z. T. auch auf Zirkon ansprechen, so sind die Farbreaktionen doch nicht so auffallend und so typisch, wie bei dem von V. I. Kusnetzow untersuchten Farbstoff aus o-Arsanilsäure und Chromotropsäure.

Somit stehen wir vor dem merkwürdigen Ergebnis, dass die o-Arsonoformazyle auf Th- und Zr-Salze nicht ansprechen und zwar auch dann nicht, wenn sie in o-Stellung zur Formazankette eine Oxy- oder eine Carboxygruppe befindet. Dagegen liefern o-Arsono-o'-oxy-azofarbstoffe Komplexe mit diesen Metallen. Der oben erwähnte von V. I. Kusnetzow dargestellte Farbstoff stellt unter den bisher untersuchten Beispielen fraglos das Optimum dar.

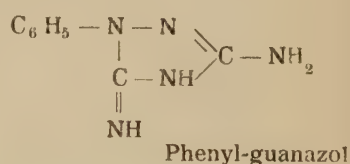
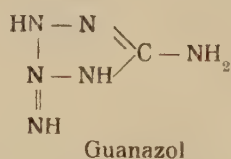
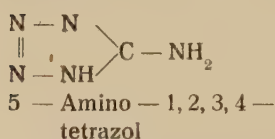
ÜBER TRIAZOLYLFORMAZANE

Im zweiten Teil der unverkürzten Fassung meiner Dissertation wird zunächst als Einführung ein historischer Überblick über die Entwicklung komplexbildender Farbstoffe der Azoreihe gegeben. Bei den Typen von Komplexen aus Azokörpern mit 2 komplexbildenden Gruppen in o- und o'-Stellung zur Azogruppe gehört das Metall einem o-kondensierten bicyclischen Ringsystem an, das entweder aus einem Sechser- und Fünfering oder aus zwei Sechserringen besteht. Einem andersartigen Typus aber angehören müssen jedoch die Komplexe der Azokörper, deren Darstellung erstmals im D. R. P. 651 105 (Friedl. 24, [II] 993 [1937], Erfinder Dr. C. Traube und I. K. Hellberger, I. G. Farbenindustrie) beansprucht wird. Der Patentspruch lautet: Verfahren zum Färben von Textilstoffen mit Azofarbstoffen dadurch gekennzeichnet, dass man Azofarbstoffe aus diazotierten heterocyclischen Aminen, die im heterocyclischen Rest die Gruppe

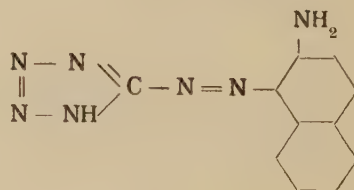
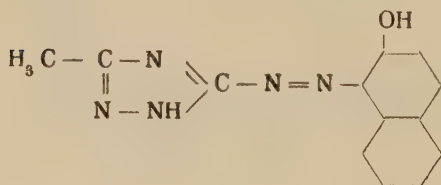


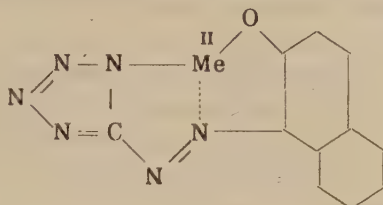
enthalten, und Azokomponenten von beliebigem Aufbau auf der Faser in Schwermetallkomplexverbindungen überführt.

Als Beispiel von Heterocyclen der angegebenen Art werden im Patent genannt:

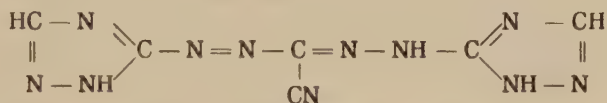


Dass sich aus Aminotetrazol und Aminotriazol Azokörper herstellen lassen, war schon 1892 von Joh. Thiele (16) festgestellt worden. Thiele beschrieb unter anderem folgende Azokörper, um deren Komplexbildung er sich in jener Zeit noch nicht gekümmert hat.



CN1C=NC2=C1N=CN2C3=CC=CC=C4C3=CC=CC=C4O4

Einige Versuche in dieser Richtung sind vor einiger Zeit von M. Ziegler** und R. Wizinger (unveröffentlicht) unternommen worden, denen es gelang folgendes Formazyl zu erhalten:


$$\begin{array}{c}
 \text{N} \quad \text{N} \quad \text{Me} \quad \text{N} \quad \text{C} \begin{array}{l} \text{NH} - \text{N} \\ \parallel \\ \text{N} - \text{CH} \end{array} \\
 \parallel \quad | \quad \vdots \quad | \quad \parallel \\
 \text{HC} = \text{C} = \text{N} = \text{N} = \text{C} = \text{N} \\
 \quad \quad \quad | \\
 \quad \quad \quad \text{CN}
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{l}
 \text{L} = \text{Ligand wie: H}_2\text{O,} \\
 \text{Pyridin usw.}
 \end{array}$$

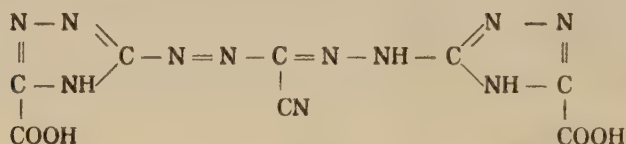
* In der unverkürzten Fassung folgt nun ein kurzer Überblick des inneren Zusammenhanges der Komplexe der Formazylreihe mit denen der Azoreihe.

15

rechnen, dass die Lösung in Alkali nicht nur auf einer Salzbildung an der NH-Gruppe, sondern auch auf der Bildung von Hydroxokomplexen beruht, in denen ein Hydroxylion die Rolle des Liganden übernimmt.

Nach diesen Erfahrungen war damit zu rechnen, dass wir bei der geplanten Synthese von Formazylen aus Aminotriazolcarbonsäure sehr grossen, vielleicht überhaupt nicht behebbaren analytischen Schwierigkeiten begegnen würden. Derart stickstoffreiche Substanzen geben in der Regel keine passenden Analysenresultate. Wir mussten ferner darauf gefasst sein, dass die Komplexe sich in Folge ihrer Schwerlöslichkeit und ihres amorphen Zustandes nicht würden reinigen lassen. Trotzdem erschien es uns reizvoll, mit der Bearbeitung dieses schwierigen Gebietes zu beginnen, in der Hoffnung, dass unsere Vorversuche wenigstens die Entscheidung herbeiführen könnten, ob es lohnend sei, diese Farbstoffgruppe in einer späteren, umfassenderen Untersuchung gründlich zu bearbeiten.

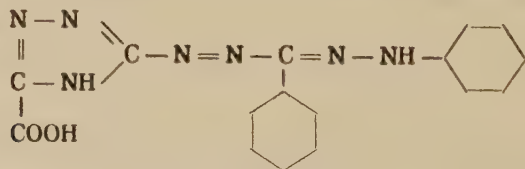
Als erstes synthetisierte ich das 1-5-Di-(-1,2,4-triazolyl-3-carbonsäure-)-3-cyanformazan



Durch Kupplung von 2 Mol diazotierter 5-Amino-1,2,4-triazol-3-carbonsäure mit Cyanessigsäure. Die Reinigung gestaltete sich aus den vorgenannten Gründen äusserst schwierig. Ein weiterer Übelstand zeigte sich bei einer HCL-Behandlung: der Farbstoff decarboxylierte teilweise.

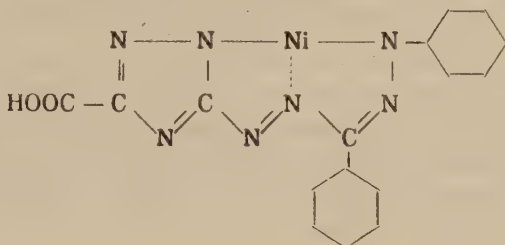
In aethylalkoholischer Lösung liegt das $\lambda_{\max}$ bei 395 m μ . Es traten sehr leicht Farbreaktionen ein mit den Salzen des Kupfers, Cobalts und Nickels. Die Komplexbildung erfolgte rasch. Der Cu-Komplex ist karminrot, der Nickelkomplex rotviolett, der Co-Komplex blauschwarz. Die Reinigung gelang nicht.

Mit einigen Schwierigkeiten gelang uns die Synthese des 1-(-Triazolyl-carbonsäure-)-3,5-diphenylformazans durch Kupplung von diazotierter Aminotriazolcarbonsäure mit Benzaldehydphenylhydrazon in pyridinischer Lösung.



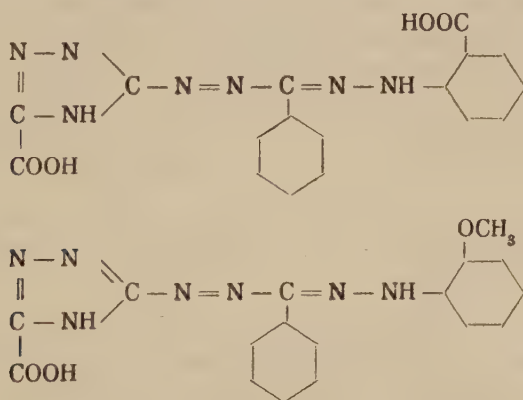
Mit Ni-Acetat in alkoholischer Lösung erhielten wir einen intensiv violett-blauen, mit Cu-Acetat einen intensiv blauen, mit Co-Acetat einen grünen Komplex.

Den Ni-Komplex gelang es uns in Substanz zu fassen und zu analysieren. Nach den Analysenzahlen zu schliessen, dürfte ein Komplex 1:1 ohne weiteren Liganden vorliegen. Mit hoher Wahrscheinlichkeit dürfen wir ihm folgende Konstitution zuerteilen:



Wir hatten es hier also mit einem ganz anderen Komplextypus zu tun, als wir ihn bisher in der Formazanreihe kennengelernt haben. Das Nickel befindet sich in zwei o-kondensierten Fünferingen, die je drei N-Atome enthalten. Bevor es allerdings nicht gelingt, noch mehrere wenn möglich kristalline Komplexe zu fassen, ist es nicht möglich, endgültige Aussagen zu machen. Auch wäre das Vorliegen einer koordinativen Lücke am Nickel noch zu beweisen. Das $\lambda_{\max}$ des Komplexes liegt in pyridinischer Lösung bei 598 m μ .

Als nächste Vertreter untersuchten wir das 1-(Triazolyl-carbonsäure)-3-phenyl-5-(o-carboxy-phenyl)-formazan und das 1-(Triazolylcarbonsäure)-3-phenyl-5-(o-methoxy-)-formazan:

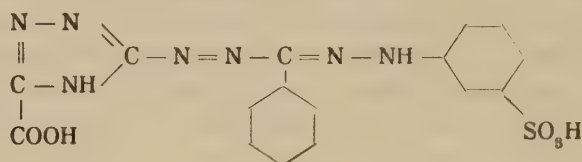


Generell gesehen verhält sich das erstere Formazan wie das 1-(Triazolyl-carbonsäure)-3,5-diphenylformazan. Der Komplex des Kupfers ist blau, der

des Nickels weinrot, mit Co-Acetat entsteht zunächst ein blauschwarzer Komplex, der mit Ammoniak grün wird. Interessant ist das Verhalten des Ni-Komplexes in pyridinischer Lösung. Es findet Farbvertiefung von weinrot nach blau statt.*

Im zweiten Formazan ist die Carboxylgruppe des ersten hier durch die Methoxylgruppe ersetzt. Auch dieser Formazyllkörper bildet mit den Acetaten des Kupfers, Nickels und Cobalts äusserst leicht Komplexe: Cu-Komplex blau, Ni-Komplex violett bis blau, Co-Komplex auf Zusatz von Ammoniak grün.

Alle diese Versuche mit den meso-Phenyl-triazolcarbonsäureformazylen zeigen, dass es sich um äusserst gute Komplexbildner handelt, die befähigt sind, mit Cu-, Ni und Co-Salzen sehr schöne, leuchtende Blau- und Grüntöne zu erzeugen. Dies bewog uns, die färberischen Eigenschaften dieser Klasse in einigen Versuchen zu prüfen. Zu diesem Zweck synthetisierten wir das 1-(-Triazolylcarbonsäure-)-phenyl-5-(m-sulfosäure-phenyl)-formazan in üblicher Weise aus Benzaldehydphenylhydrazon-m-sulfosäure und dem Diazoniumbetain der Aminotriazolcarbonsäure:



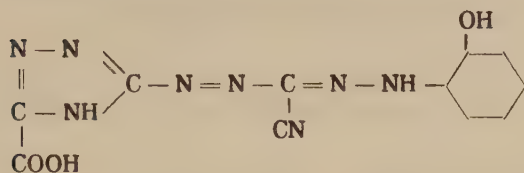
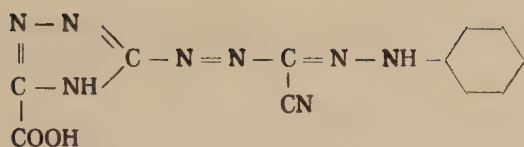
Mit Cu-Acetat erhielt man ein intensiv grünstichiges Blau, mit Ni-Acetat ein intensives Blau und mit Co-Acetat ein Grün.

Es wurde versucht das Formazyl auf Wolle zu färben und anschliessend mit Metallsalzen nachzubehandeln. Unser Formazan zog aus saurer Flotte (4 % H_2SO_4 , 10 % Glaubersalz, 2 % Farbstoff) rotorange auf die Wolle auf. Zur Nachbehandlung in einem zweiten Bad wurde die Flotte mit 1 % Essigsäure, 10 % Glaubersalz und 3 % Metallacetat beschickt. Die Komplexe bilden sich innerhalb weniger Minuten bei 80 °C. Ni-Komplex blauviolett, Cu-Komplex grün. Die Lichtechtheiten dieser Komplexe liegen zwischen 4 und 6.

Dieser durchaus positive Befund lässt es interessant erscheinen, diese Gruppe von Formazanen weiter zu bearbeiten und auf ihre koloristische Verwendbarkeit zu untersuchen.

Im Verlaufe der Untersuchungen versuchte ich noch zwei weitere Formazyle zu synthetisieren, nämlich 1-(triazolylcarbonsäure)-5-phenyl-3-cyanformazan und 1-(triazolylcarbonsäure)-5-(o-oxyphenyl)-3-cyanformazan:

* Im unverkürzten Teil meiner Dissertation wird auf dieses eigenartige Verhalten näher eingegangen.



Beide Substanzen wurden nur in amorphem Zustand gefasst; ihre völlige Reinigung gelang nicht. Ihr ganzes chemisches Verhalten* ist so, dass angenommen werden darf, dass es sich hierbei um die gewünschten Substanzen handelt.

Die in diesem Kapitel behandelten neuen Formazane sprechen wie Versuche zeigten, auch noch auf andere Metalle in interessanter Weise an. Leider musste aus zeitlichen Gründen die Untersuchung abgebrochen werden, doch erscheint ihre gelegentliche Fortsetzung geboten.

Meine Vorversuche dürften gezeigt haben, dass die Formazane der Triazolreihe sehr interessante Komplexbildner sind. Es erscheint reizvoll, die Struktur dieser merkwürdigen Komplexe abzuklären. Es wird sich in diesem Zusammenhang empfehlen, auch die Konstitution der Komplexe von Triazolylazokörpern mitzustudieren. Die Farbe der Komplexe weicht zum Teil erheblich von derjenigen der o-Oxy- und o-Carboxy-formazane ab. Auch diese Frage sollte wenn möglich abgeklärt werden. Schliesslich hat die Vorprüfung ergeben, dass in dieser Klasse gute Lichtechtheiten angetroffen werden können. Es dürfte sich empfehlen zur Vereinfachung der Untersuchungen zunächst nicht von der Aminotriazolcarbonsäure sondern von Aminotriazol selbst auszugehen.

* Näheres im unverkürzten Teil meiner Dissertation.

EXPERIMENTELLER TEIL

Im folgenden wird ein knapper Überblick über das neugeschaffene Material gegeben.

Zum Nacharbeiten empfiehlt sich Einsichtnahme in die unverkürzte Fassung.

I.

A. Ausgangsprodukte

o-Nitrophenylarsonsäure: Nach Am. Soc. 40, 1582 mit einigen Abänderungen o-Aminophenylarsonsäure (o-Arsanilsäure) — aus voriger durch Reduktion mit FeCl_2 in natronalkalischer Lösung. Am. Soc. 40, 1582.

B. Formazyl-Verbindungen

2,2'-Diarsonsäure-cyanformazyl — aus diazotierter o-Arsanilsäure und Cyanessigsäure in natronalkalischem wässrigem Medium. Feine rote Blättchen aus Aethylalkohol 96 %ig. Smp. 205°C unter Zers. Halochromie in konz. Schwefelsäure braun. In Alkohol rotorange Lösung λ_{max} 491 m μ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_6\text{As}_2$	Ber.: N	14,09	As	30,13	O	19,31 %
	Gef.: N	14,17	As	29,76	O	19,78 %

Wahrscheinlich stört bei der Sauerstoffbestimmung der relativ hohe Arsengehalt.

Mono-natriumsalz-2-arsonophenylazo-cyanessigester (Zwischenprodukt): Aus diazotierter o-Arsanilsäure und Cyanessigester in aethanolischer wässriger-natriumacetatgepufferter Lösung. Gelbes Pulver nach Auskochen mit Aethylalkohol. Zers. Punkt 274°C . In Wasser ziemlich gut löslich, leicht löslich in verdünnter Natronlauge. (Übergang in das Dinatriumsalz).

o-Arsonsäure-cyanformazyl — aus diazotiertem Anilin und Mono-natriumsalz des 2-Arsonophenylazo-cyanessigesters in natronalkalischer Lösung. Reinigung als Ba-Salz aus 33 %igem Alkohol. Rotbraunes Pulver. In konz. Schwefelsäure violette Halochromie. Rotbraune Lösung in Aethylalkohol mit λ_{max} 480 m μ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_5\text{O}_3\text{As Ba}$	Ber.: Ba	27,01	As	14,73	N	13,77 %
	Gef.: Ba	26,15	As	15,11	N	13,28 %

Trotz etwas unschönem Analysenresultat liess sich der Cu-Komplex in reinem Zustand herstellen.

Cu-Komplex — aus Formazyl in Alkohol und Kupferacetat in wenig Wasser und einigen Tropfen Eisessig. Amorphes, dunkelrotes Pulver, nach mehrmaligem Lösen in Tetrahydrofuran und Ausfällen mit Petrolaether.

Blaustichig rote Tetrahydrofuranlösung, $\lambda_{\max}$ bei 499 $m\mu$ und ein zweites schwächeres Absorptionsmaximum bei 363 $m\mu$.

$C_{14}H_{10}N_5O_3As$ Cu	Ber.: N	16,11	A	17,23	Cu	14,62 %
	Gef.: N	15,85	As	17,41	Cu	14,86 %

2-Hydroxy-2'-arsonsäure-cyanformazyl — analog dem vorigen aus diazotiertem o-Aminophenol und dem Mono-Na-Salz des 2-Arsonsophenylazocyanessigesters. Mikrokristallines, braunrotes Pulver aus 66 %igem Alkohol. Smp. 132—135 °C. Zers. P. 144 °C. In konz. Schwefelsäure blaue Halochromie. Alkoholische Lösung braunrot, $\lambda_{\max}$ 464 $m\mu$.

$C_{14}H_{12}N_5O_4As$	Ber.: N	18,00	As	19,25	O	16,44 %
	Gef.: N	18,20	As	19,58	O	16,29 %

o-Arsonsäure-formazyylbenzol — aus diazotierter o-Arsanilsäure und Benzaldehydphenylhydrazon in pyridinischer Lösung. Rubinrote Nadeln aus Alkohol. Smp. 172 °C. In Alkohol rote Lösung, $\lambda_{\max}$ 493 $m\mu$.

$C_{18}H_{17}N_4O_3As$	Ber.: As	17,65	O	11,31	N	13,21 %
	Gef.: As	17,84	O	11,33	N	13,19 %

Cu-Komplex — aus Formazyl in Alkohol + Cu-Acetat + einige Tropfen Eisessig Nach Vorreinigung mit Alkohol und anschliessender Umkristallisation aus Chloroform rhomboedrische, bronzierende Kristalle. Smp. 230—231 °C. Pyridinische Lösung rotstichig blau, $\lambda_{\max}$ 556 $m\mu$.

$C_{19}H_{15}N_4O_3As$ Cu	Ber.: C	46,98	H	3,11	Cu	13,08 %
	Gef.: C	46,82	H	3,25	Cu	13,44 %

Formazyylbenzol-p-arsonsäure — aus diazotierter p-Amino-phenylarsonsäure und Benzaldehydphenylhydrazon in Pyridin. Rote metallisch glänzende Blättchen. Smp. 196—198 °C (aus Alkohol 96 %ig). $\lambda_{\max}$ 474,5 $m\mu$ in Alkohol; Lösung orangerot, Halochromie in konz. Schwefelsäure zuerst violett dann grünstichig blau.

$C_{19}H_{17}N_4O_3As$	Ber.: As	17,65	O	11,31	N	13,21 %
	Gef.: As	17,29	O	11,15	N	13,02 %

Cyanformazyl-p-p'-diarsonsäure — aus 2 Mol diazotierter p-Amino-phenylarsonsäure und 1 Mol Cyanessigsäure in natronalkalischer-wässriger

Lösung. Orangefarbenes Pulver aus Isopropylalkohol und Aether gefällt und anschliessend umgelöst aus Methanol. In Alkohol orange Lösung, $\lambda_{\max}$ 422,8 $m\mu$ karminrote Halochromie in konz. Schwefelsäure.

$C_{14}H_{13}O_6N_5As_2$ Ber.: N 14,09 %
Gef.: N 14,22 %

o-Arsono-*o*'-carboxy-formazylobenzol — aus diazotierter *o*-Arsanilsäure mit Benzaldehydphenylhydrazon -*o*-carbonsäure in Pyridin oder wässrigem Alkali. Dunkelrotes amorphes Pulver aus 50 %iger Essigsäure. Smp. 195—196 °C. $\lambda_{\max}$ 510 $m\mu$ in Alkohol, Lösung rot. Halochromie in konz. Schwefelsäure violett.

$C_{20}H_{17}N_4O_5As$ Ber.: As 15,99 N 11,97 O 17,08 %
Gef.: As 15,68 N 12,06 O 17,24 %

1-(*o*-Arsonophenylazo-)-2-naphthol — aus diazotierter *o*-Arsanilsäure und β -Naphthol in wässrigem Alkali. Rote strahlenförmige Kristalle aus abs. Alkohol. Smp. 108—110 °C. In Alkohol gelb-orange Lösung. $\lambda_{\max}$ 478,5 $m\mu$ und $\lambda_{\max}$ 428,5 $m\mu$.

$C_{16}H_{13}N_2O_4As$ Ber.: As 20,12 N 7,53 O 17,19 %
Gef.: As 20,24 N 7,63 O 17,05 %

1-(*o*-Arsonophenylazo-)-2-naphthol-3,6-disulfosäure — aus diazotierter *o*-Arsanilsäure und R-Salz in sodaalkalischer Lösung. Rote Kristallnadeln aus 66 %igem Alkohol bei 355 °C noch nicht geschmolzen. In Wasser rote Lösungsfarbe, $\lambda_{\max}$ 489 $m\mu$.

$C_{16}H_9N_2O_{10}As Na_4S_2$ Ber.: As 12,08 O 25,79 N 4,52 %
Gef.: As 12,30 O 25,63 N 4,20 %

2-(*o*-Arsonophenylazo-)-1-naphthol-4-sulfosäure — aus diazotierter *o*-Arsanilsäure und dem Na-Salz der Neville-Winther-Säure in sodaalkalischer Lösung. Feine rote Nadelchen aus 75 %igem Alkohol, Substanz schmilzt nicht bis 350 °C. In Wasser $\lambda_{\max}$ 466 $m\mu$, Lösungsfarbe orange.

$C_{16}H_{10}O_7N_2As Na_3S$ Ber.: As 14,46 O 21,61 N 5,41 %
Gef.: As 14,70 O 21,15 N 5,31 %

II. Triazolyformazan

A. Formazyverbindungen und deren Komplexe

1-5-Di-(1,2,4-triazolyl-3-carbonsäure)-3-cyanformazan — aus diazotierter 5-Amino-1,2,4-triazol-3-carbonsäure und Cyanessigsäure in natronalkalischer wässriger Lösung. Wegen der geringen Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln gestaltet sich die Reinigung sehr schwierig. Orange Pulver

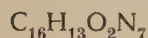
nach Chromatographie an Alox. Kein Smp. bis 320 °C. $\lambda_{\max}$ in Äthylalkohol 395 m μ . Lösungsfarbe gelb. Keine typische Halochromie in konz. H₂SO₄.



Ber.: C 30,10 H 1,58 N 48,27 %

Gef.: C 29,40 H 1,61 N 43,01 %

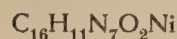
1-(-Triazolylcarbonsäure)-3-5-diphenylformazan — aus diazotierter Amino-triazolcarbonsäure und Benzaldehydphenylhydrazon in Pyridin. Rote Nadelchen nach Chromatographie und Umkristallisation aus 50 %iger Essigsäure. Smp. 88 °C. In konz. H₂SO₄ violette Halochromie, in Alkohol rote Lösung. $\lambda_{\max}$ 447 m μ .



Ber.: C 57,31 H 3,91 N 29,24 %

Gef.: C 57,82 H 4,15 N 29,61 %

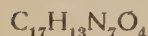
Ni-Komplex — aus Formazyl in Alkohol mit Ni-Acetat + Wasser + 2 Tropfen Eisessig. Blaues Pulver (nach Chromatographie). In Pyridin blaue Lösung $\lambda_{\max}$ 598 m μ .



Ber.: C 49,02 H 2,83 N 25,01 Ni 14,97 %

Gef.: C 48,57 H 3,10 N 24,87 Ni 14,25 %

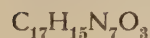
1-(-Triazolylcarbonsäure)-3-phenyl-5-(-o-carboxy-phenyl)-formazan — aus diazotierter Amino-triazolcarbonsäure und Benzaldehydphenylhydrazon-o-carbonsäure in Pyridin. Feine blaurote Nadeln (aus Dioxan/Wasser). Smp. 197—199 °C. In konz. Schwefelsäure gelborange. In Alkohol braunschichtig rote Lösung, $\lambda_{\max}$ 456 m μ .



Ber.: C 53,83 H 3,45 N 25,85 %

Gef.: C 54,47 H 3,46 N 25,60 %

1-(-Triazolylcarbonsäure)-3-phenyl-5-(-o-methoxy-phenyl)-formazan — aus diazotierter Amino-triazolcarbonsäure und Benzaldehyd-o-methoxyphenylhydrazon in Pyridin. Metallisch glänzende Nadelchen (aus Dioxan/Wasser). Smp. 175 °C. In Alkohol rote Lösung $\lambda_{\max}$ 472 m μ . In konz. H₂SO₄ blaue Halochromie.



Ber.: C 55,88 H 4,14 N 26,84 O 13,14 %

Gef.: C 56,29 H 4,07 N 27,45 O 13,58 %

1-(-Triazolylcarbonsäure)-3-phenyl-5-(-m-sulfosäure-phenyl)-formazan — aus diazotierter Amino-Triazolcarbonsäure und Benzaldehydphenylhydrazon-m-sulfosäure (Na-Salz mit 2 H₂O) in Pyridin/Wasser. Rote Kristallblättchen nach Umfällen mit Na-Acetatlösung und Auskochen mit Alkohol. Smp. 256 °C unter Zers. In konz. Schwefelsäure braune Halochromie. $\lambda_{\max}$ in Wasser 384 m μ , Lösung rotorange.



Ber.: C 41,83 H 2,41 N 21,34 S 6,98 %

Gef.: C 41,22 H 2,35 N 21,55 S 6,31 %

Triazolylcarbonsäure-azo-cyanessigester — aus diazotierter Amino-Triazolcarbonsäure und Cyanessigester in wässrig-alkoholischer-Na-acetatgepufferter Lösung. Gelbes Pulver aus Methanol/Wasser 5 : 1. Bis 350 °C kein Smp.

1-(Triazolyl-3-carbonsäure-)-5-phenyl-3-cyanformazan — aus diazotiertem Anilin und Triazolcarbonsäure-azo-cyanessigester in wässrigem Alkali. Vollständige Reinigung nicht gelungen. Grobe Reinigung aus 50 %igem Methanol.

1-(Triazolylcarbonsäure-)-5-(o-hydroxy-phenyl-)-3-cyanformazan — aus diazotiertem o-Aminophenol und Triazolylcarbonsäure-azo-cyanessigester in wässrigem Alkali. Reinigung für analytische Zwecke nicht gelungen.

LITERATUR

- (1) *Fr. Feigl*, „Chemistry of spezific, selective and sensitive Reactions“
Academic Press Inc. New York 1949, S. 291 ff.
- (2) *Rice, Fogg, James*, *Am. Soc.* 48 895.
- (3) *V. I. Kusnetzow*, *Chem. Abstr.* 35, 2092 (1941).
- (4) *V. I. Kusnetzow*, *Ber. Akad. Wiss. USSR*, 31/895, (1941), *Chem. Abstr.* 37, 845.
- (5) *R. Wizinger*, *Z. Naturforschung* 9 b, 729—740, (1945).
- (6) *H. v. Pechmann*, *B.* 25, 3175 (1892).
- (7) *E. Bamberger*, *E. Wheelwright*, *B.* 25, 3201, (1892).
- (8) *B. Biro*, *Diss. Zürich*, 1945; *R. Wizinger u. V. Biro*, *Helv. Chim. Acta*, 32, 901 (1949).
- (9) *L. Hunter u. C. B. Roberts*, *J. chem. Soc.*, (1941) 820, 824.
- (10) *H. Ziegler*, *Diss. Basel* 1950.
- (11) *R. v. Tobel*, *Diss. Basel* 1952.
- (12) *A. Brulard*, *Diss. Basel* 1951.
- (13) *W. A. Jacobs*, *H. Heidelberger u. P. Rolf*, *Am. Soc.* 40, 1582 (1918).
- (14) *L. Benda*, *B* 44, 3305.
- (15) *R. Ebrard*, *Diss. Basel* 1954.
- (16) *Job. Thiele*, *A.* 270, 61 (1892).
A. 303, 41, 50 (1898).

CURRICULUM VITAE

Am 2. Januar 1928 wurde ich, Friedrich Wilhelm Schroedter, als Sohn des Friedrich Schroedter und dessen Frau Maria, geb. Schmid, in Schopfheim (Baden) geboren. Ich bin deutscher Staatsangehöriger und protestantischer Konfession.

Nach vier Jahren Volksschule besuchte ich von 1938 an die Oberrealschule in Schopfheim, bis ich 1944 zum Kriegsdienst als Luftwaffenhelfer in der deutschen Wehrmacht eingezogen wurde, in der ich bis Kriegsende diente. Im Herbst 1945 nahm ich meine Ausbildung an der Oberrealschule Schopfheim wieder auf und schloss 1947 mit der Reifeprüfung ab.

Hierauf arbeitete ich vom Oktober 1947 bis Juli 1949 in der Firma Schetty AG., Weil/Rhein ein Jahr als Färber und zehn Monate als Appreteur. Ich hatte dabei Gelegenheit mir Kenntnisse über die praktische Arbeit in Färberei und Appretur anzueignen.

Im Wintersemester 1949/50 immatrikulierte ich mich an der Universität Freiburg i. Br. für das Chemiestudium. Im Sommersemester 1950 setzte ich mein Studium an der Universität Basel fort, wo ich im Juli 1954 unter Leitung des Vorstehers des Institutes für Farbenchemie, Herr Prof. Dr. R. Wizinger, mit der Ausarbeitung meiner Dissertation begann. Als Nebenfächer wählte ich Mineralogie, Physikalische Chemie und Nationalökonomie.

Im Verlaufe meines Studiums hatte ich während der Semesterferien Gelegenheit, in folgenden Betrieben praktisch zu arbeiten: Firma Koechlin, Baumgartner & Co., Lörrach, Firma Spinnerei und Webereien Zell-Schönau AG, Werk Wehr (Textilausrüstung), Firma BASF, Ludwigshafen, Firma CIBA AG, Basel.

